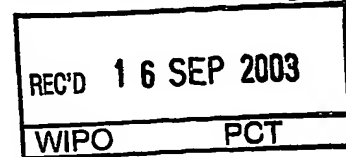


REPUBLIQUE FRANÇAISE
06/01/2003

PCT/FR 310/15918229



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 03 juin 2003

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

BREVET D'INVENTION

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08
Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété intellectuelle-livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES: 28 juin 2002 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL: 0208156 DÉPARTEMENT DE DÉPÔT: 75 DATE DE DÉPÔT: 28 JUIN 2002	ALAIN MICHELET CABINET HARLE ET PHELIP 7, rue de Madrid 75008 PARIS France
Vos références pour ce dossier: N997 FR	

1 NATURE DE LA DEMANDE			
Demande de brevet			
2 TITRE DE L'INVENTION			
		APPAREIL DE SPECTROMETRIE RAMAN	
3 DECLARATION DE PRIORITE OU REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE FRANCAISE		Pays ou organisation	Date N°
4-1 DEMANDEUR			
Nom	JOBIN-YVON SAS		
Rue	16-18, rue du Canal		
Code postal et ville	91160 LONGJUMEAU		
Pays	France		
Nationalité	France		
Forme juridique	Société par Actions Simplifiée		
5A MANDATAIRE			
Nom	MICHELET		
Prénom	ALAIN		
Qualité	CPI: bm [92-1176		
Cabinet ou Société	CABINET HARLE ET PHELIP		
Rue	7, rue de Madrid		
Code postal et ville	75008 PARIS		
N° de téléphone	0153046464		
N° de télécopie	0153046400		
Courrier électronique	cabinet@harle.fr		
6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS		Fichier électronique	Pages
Description	desc.pdf	6	Détails
Revendications	V	1	5
Dessins		3	5 fig., 1 ex.
Abrégé	V	1	
Désignation d'inventeurs			
Listage de séquences			
Rapport de recherche			
8 RAPPORT DE RECHERCHE			
Etablissement immédiat			

La présente invention concerne un appareil de spectrométrie Raman.

On connaît de nombreux montages de spectrométrie Raman laser. Ces montages comprennent, en général, un laser 1 venant éclairer un échantillon 2 macrométrique ou micrométrique sous microscope (Figure 1). La lumière Raman diffusée est alors filtrée par un filtre holographique 3, dispersée par un spectromètre 4 et analysée par un détecteur multicanal 5. Les signaux issus du détecteur multicanal sont stockés et traités par une unité de traitement 6, par exemple, un ordinateur.

L'objet du brevet est d'adapter à la spectrométrie Raman de nouveaux dispositifs optoélectroniques disponibles sur le marché pour réaliser un appareil automatisé.

En particulier de nouveaux lasers "solides" sont disponibles procurant des puissances lumineuses suffisantes à des prix très compétitifs. Cependant, alors que pour des lasers à gaz, les raies parasites 7 émises en plus de la raie laser utile 8 sont facilement filtrables avec, par exemple, un filtre interférentiel, les lasers "solides" ont l'inconvénient d'émettre, en plus de la raie centrale 9, un fond continu 10 ou d'avoir une trop grande largeur spectrale (Figure 2). Ces lasers peuvent, d'autre part, changer de mode ou en fonction de la température, changer très légèrement de fréquence d'émission.

Il est donc indispensable dans un appareil simplifié de contrôler cette fréquence avec précision.

On peut bien sûr associer un spectromètre au laser pour contrôler la largeur de raie, le fond et la fréquence d'émission. Mais cette opération (Figure 3) demande des optiques additionnelles 11, 12 ainsi qu'un dispositif de correction indépendant 13 qui doit aussi corriger le spectromètre Raman. Il en résulte une complication accrue de l'installation.

L'objectif de la présente invention est de proposer un appareil de spectrométrie Raman, simple dans sa conception et dans son mode opératoire, très rapide et économique permettant d'utiliser le même système de dispersion pour le filtrage et la détection et

permettant ainsi, avantageusement, lors de la correction de la longueur d'onde d'excitation laser de corriger automatiquement le déplacement du spectre Raman.

A cet effet, l'invention concerne un appareil de spectrométrie

5 Raman comportant :

- une source d'excitation,
- des moyens optiques d'excitation dirigeant un faisceau d'excitation issu de cette source sur l'échantillon,
- des moyens de collecte de l'énergie diffusée par
- 10 l'échantillon comportant une fente d'entrée de diffusion,
- un système de dispersion spectrale, des moyens de sélection de l'énergie Raman,
- un détecteur,
- des moyens optiques de détection dirigeant l'énergie Raman
- 15 collectée et sélectionnée vers le détecteur.

Selon l'invention,

- les moyens optiques d'excitation font disperser le faisceau d'excitation par le système de dispersion,
- et
- 20 - lesdits moyens optiques d'excitation comportant une fente d'entrée et une fente de sortie d'excitation constituée par la fente d'entrée de diffusion et sélectionnant la longueur d'onde d'excitation.

Dans différents modes de réalisation, la présente invention

25 concerne également les caractéristiques suivantes qui devront être considérées isolément ou selon toutes leurs combinaisons techniquement possibles :

- la fente d'entrée d'excitation est dans le plan focal du système de dispersion,
- 30 - les moyens de sélection de l'énergie Raman comportent un filtre holographique qui arrête la longueur d'onde d'excitation,
- les moyens de sélection de l'énergie Raman comportent un système réflecteur à micromiroirs commandables,
- des moyens de prélèvement d'une partie du faisceau
- 35 d'excitation sont placés entre la fente de sortie d'excitation et

l'échantillon et permettent de contrôler la longueur d'onde d'excitation à son maximum d'énergie par la rotation du système de dispersion.

5 Dans différents modes de réalisation possibles, l'invention sera décrite plus en détail en référence aux dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1 est une représentation schématique d'un appareil de spectrométrie Raman de l'art antérieur;

10 - la figure 2 est un exemple de spectre d'émission d'un laser à gaz (Fig. 2a) et de spectre d'émission d'un laser solide (Fig. 2b);

- la figure 3 est une représentation schématique d'un appareil de spectrométrie Raman comportant un spectromètre, selon l'art antérieur;

15 - la figure 4 est une représentation schématique d'un appareil de spectrométrie Raman, selon la présente invention ;

- la figure 5 représente schématiquement un mode de réalisation de la fente d'entrée d'excitation (Fig. 5a) ainsi que son positionnement dans l'appareil de spectrométrie Raman (Fig. 5b) selon l'invention.

20 L'appareil de spectrométrie Raman, selon l'invention, comporte une source d'excitation 14, par exemple, un laser solide émettant un faisceau d'excitation 15. Des moyens optiques 16 d'excitation dirigent ledit faisceau d'excitation 15 sur un échantillon 17 à analyser en passant par le disperseur 20. L'énergie diffusée
25 par l'échantillon 17, résultant de l'interaction de celui-ci avec le faisceau d'excitation 15, est collectée par des moyens de collecte 18 comportant une fente 19 d'entrée de diffusion. Après passage par ladite fente 19 l'énergie collectée est envoyée sur un système de dispersion spectrale 20 généralement un réseau. Des moyens
30 optiques de détection dirigent alors l'énergie Raman collectée et sélectionnée vers un détecteur 22. L'appareil comporte également des moyens de sélection 23 de l'énergie Raman qui sont placés préférentiellement devant ledit détecteur 22.

35 Selon l'invention, les moyens optiques d'excitation font disperser le faisceau d'excitation 15 par le système de dispersion

20, lesdits moyens optiques d'excitation comportant un réflecteur 16, une fente d'entrée 24 et une fente de sortie d'excitation constituée par la fente d'entrée 19 de diffusion et sélectionnant la longueur d'onde d'excitation.

5 Dans un mode de réalisation préféré, la fente d'entrée 24 d'excitation est dans le plan focal du système de dispersion 20.

L'invention est illustrée par le mode de réalisation décrit ci-dessous.

10 L'énergie Raman diffusée par l'échantillon 17 est collectée par des moyens de collecte 18 comprenant un objectif à grande ouverture pour les macroéchantillons ou par un objectif de microscope pour les microéchantillons. Cette énergie est focalisée sur la fente d'entrée 19 de diffusion et dispersée par un système de dispersion 20, par exemple un réseau holographique. Le spectre
15 vient se former sur des moyens optiques de détection comprenant un miroir plan 25, il est repris par un miroir sphérique 26 et reformé sur des moyens de sélection de l'énergie Raman comprenant, par exemple, un dispositif optoélectronique à micromiroirs 27 commandés par un ordinateur.

20 Ces micromiroirs 27 permettent d'envoyer une énergie spectrale sélectionnée vers un détecteur 22 qui est généralement un photomultiplicateur ou une diode à avalanche.

Les moyens de sélection de l'énergie Raman comprennent également un filtre holographique 28 arrêtant la raie laser. Ledit
25 filtre est placé entre le détecteur 22 et le plan focal, préférentiellement devant le détecteur 22, il permet d'arrêter la raie laser diffusée par l'échantillon 17 ainsi que l'énergie laser diffusée par le laser 14 à l'intérieur du spectromètre.

Le laser 14 émet un faisceau 15 qui est envoyé dans le
30 spectromètre par une fente 24 placée tout près du miroir plan 25 de renvoi du spectre (Figure 5 a) et découpée dans une lame métallique 29 très fine (quelques dizaines de micromètres) noircie à l'intérieur et sur l'arête 30 de laquelle est découpée une fente de quelques centièmes de mm de largeur et de quelques mm de
35 hauteur (Figure 5 b). Cette partie métallique dans laquelle est

découpée la fente peut être collée sur le biseau 31 du miroir plan 25, de manière que la fente 24 soit rigoureusement dans le plan focal du spectre Raman.

5 Le faisceau 15 pénètre dans le spectromètre et sort par la fente d'entrée 19 de diffusion avec la même résolution spectrale que le spectre Raman qu'il va générer. Le fond parasite éventuellement présent du laser est soustrait ainsi que la largeur spectrale est réduite à la résolution de la fente.

10 En raison du trajet inverse de la lumière, le faisceau 15 touche l'échantillon 17 en un point qui émettra la lumière Raman analysée.

15 L'appareil comprend de plus des moyens de prélèvement d'une partie du faisceau d'excitation. Ces moyens sont placés entre la fente d'entrée 19 de diffusion et l'échantillon 17. Ils permettent de contrôler la longueur d'onde d'excitation de sorte qu'elle soit à son maximum d'énergie. Ce contrôle de la longueur d'onde d'excitation est opéré par la microrotation du système de dispersion 20. Dans un mode de réalisation, ces moyens de prélèvement comprennent un moteur 32 agissant sur une lame 33 pour renvoyer 20 une fraction de la lumière laser vers une fibre optique 34. Cette fibre optique 34 transporte l'énergie prélevée vers le détecteur 22 qui effectue la mesure.

Pour rechercher le centre de la raie laser, un piézoélectrique 35 placé derrière le système de dispersion, permet des 25 déplacements d'une fraction de degré. Ce piézoélectrique sert à placer le système de dispersion 20 de sorte que le laser 14 soit au maximum de son intensité. Ce système permet avantageusement par l'utilisation d'un même système de dispersion pour corriger la longueur d'onde d'excitation et pour disperser l'énergie Raman, de 30 corriger automatiquement le déplacement du spectre Raman sans réglage supplémentaire de l'appareil.

On peut analyser le spectre point par point en envoyant l'énergie de chaque miroir composant le dispositif optoélectronique à micromiroirs 27 durant un même temps sur le détecteur 22, on 35 obtiendra un spectre monocanal.

Mais on peut aussi grâce à des tables préétablies et disponibles rechercher les fréquences caractéristiques d'un corps. A titre d'exemple si on recherche la présence d'un alcool en sélectionnant les régions spectrales caractéristiques, on peut
5 différencier deux alcools de nature chimique voisine. L'appareil garde en mémoire les fréquences caractéristiques des solides ou des liquides et grâce à des indications données par l'utilisateur il peut sélectionner les fréquences à utiliser et donner la probabilité de présence d'un corps, la probabilité augmente avec le temps (en
10 consultant de plus en plus d'éléments spectraux) jusqu'à l'identification définitive et exacte.

REVENDICATIONS

1. Appareil de spectrométrie Raman comportant une source d'excitation (14), des moyens optiques d'excitation dirigeant un faisceau d'excitation (15) issu de cette source sur l'échantillon (17), des moyens de collecte (18) de l'énergie diffusée par l'échantillon (17) comportant une fente d'entrée (19) de diffusion, un système de dispersion spectrale (20), des moyens de sélection de l'énergie Raman (23), un détecteur (22), des moyens optiques de détection dirigeant l'énergie Raman collectée et sélectionnée vers le détecteur (22), caractérisé en ce que les moyens optiques (16) d'excitation font disperser le faisceau d'excitation (15) par le système de dispersion (20), lesdits moyens optiques (16) d'excitation comportant une fente d'entrée (24) et une fente de sortie d'excitation constituée par la fente d'entrée (19) de diffusion et sélectionnant la longueur d'onde d'excitation.

2. Appareil de spectrométrie Raman selon la revendication 1 dans lequel la fente d'entrée (19) d'excitation est dans le plan focal du système de dispersion (20).

3. Appareil de spectrométrie Raman selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que les moyens de sélection (23) de l'énergie Raman comportent un filtre holographique qui arrête la longueur d'onde d'excitation.

4. Appareil de spectrométrie Raman selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les moyens de sélection (23) de l'énergie Raman comportent un système réflecteur à micromiroirs (27) commandables.

5. Appareil de spectrométrie Raman selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que des moyens de prélèvement d'une partie du faisceau d'excitation sont placés entre la fente de sortie d'excitation et l'échantillon (17) et permettent de contrôler la longueur d'onde d'excitation à son maximum d'énergie par la microrotation du système de dispersion (20).

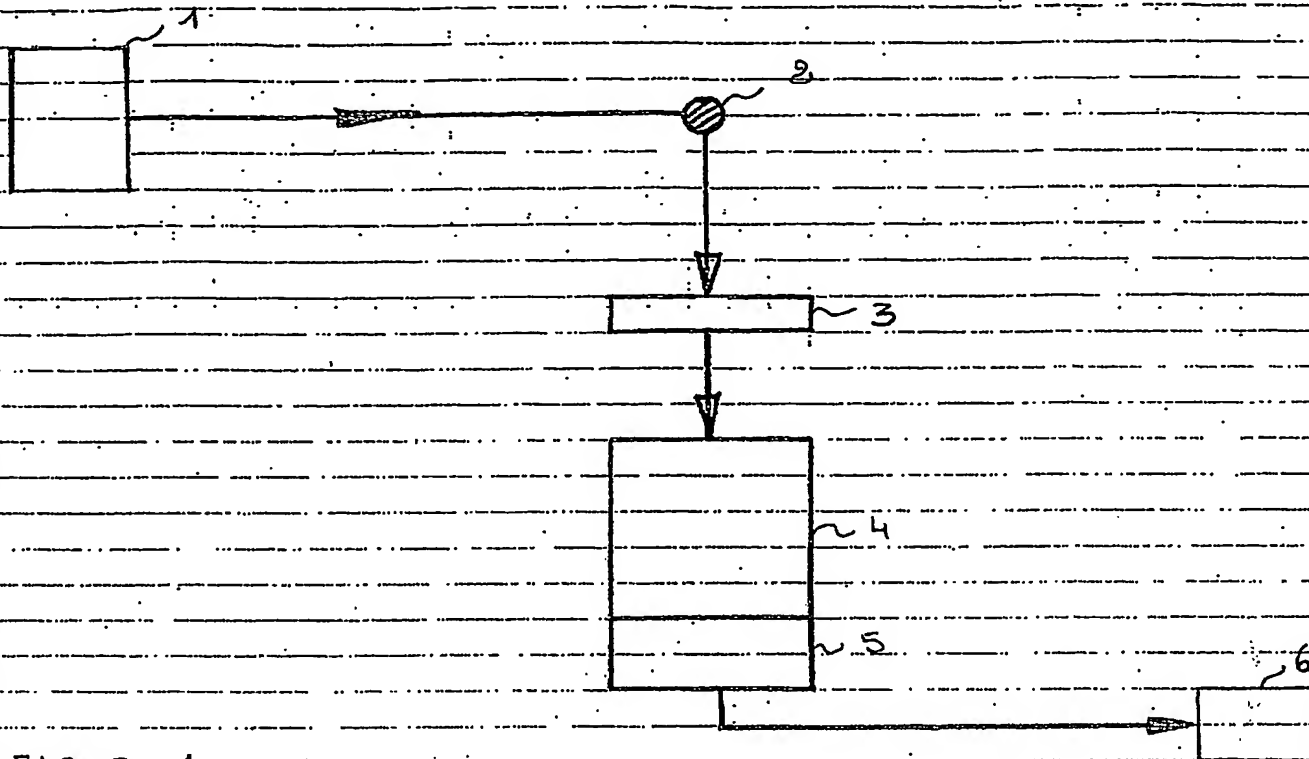
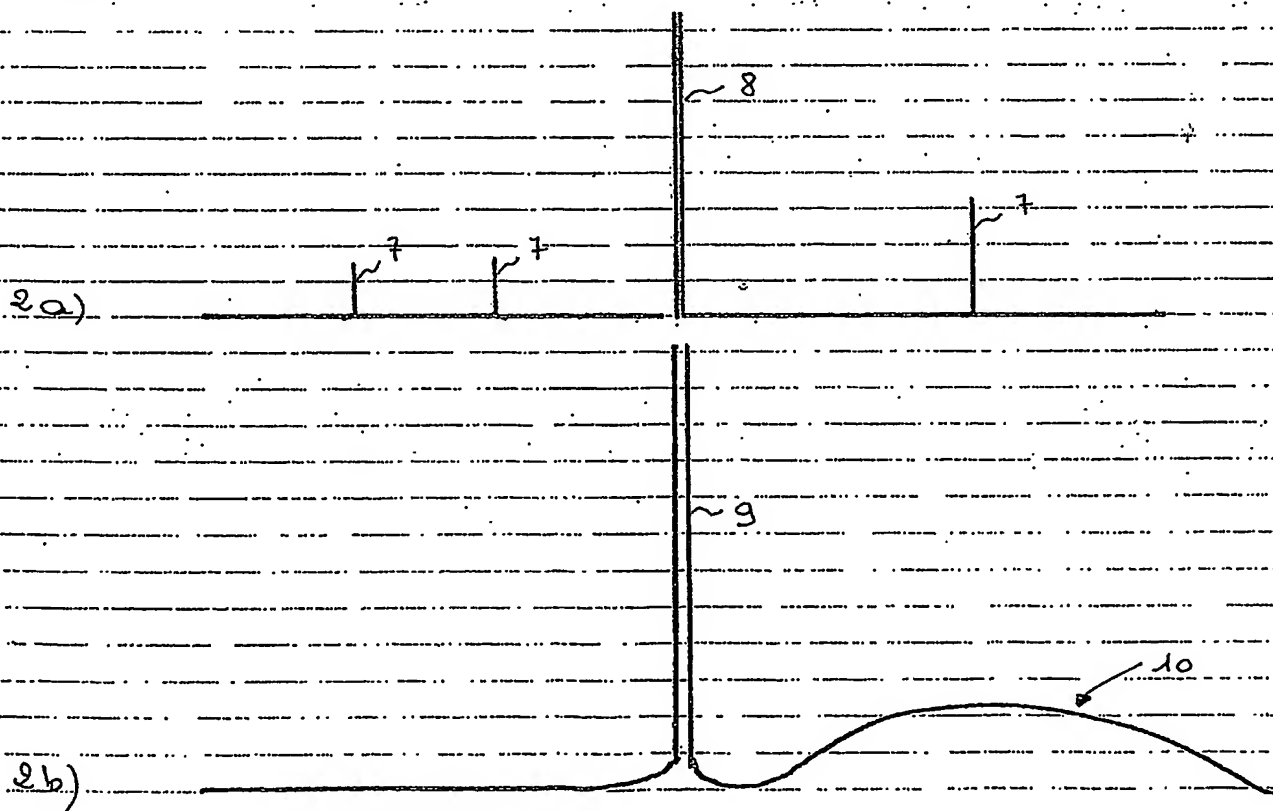


FIGURE 1
ART ANTERIEUR



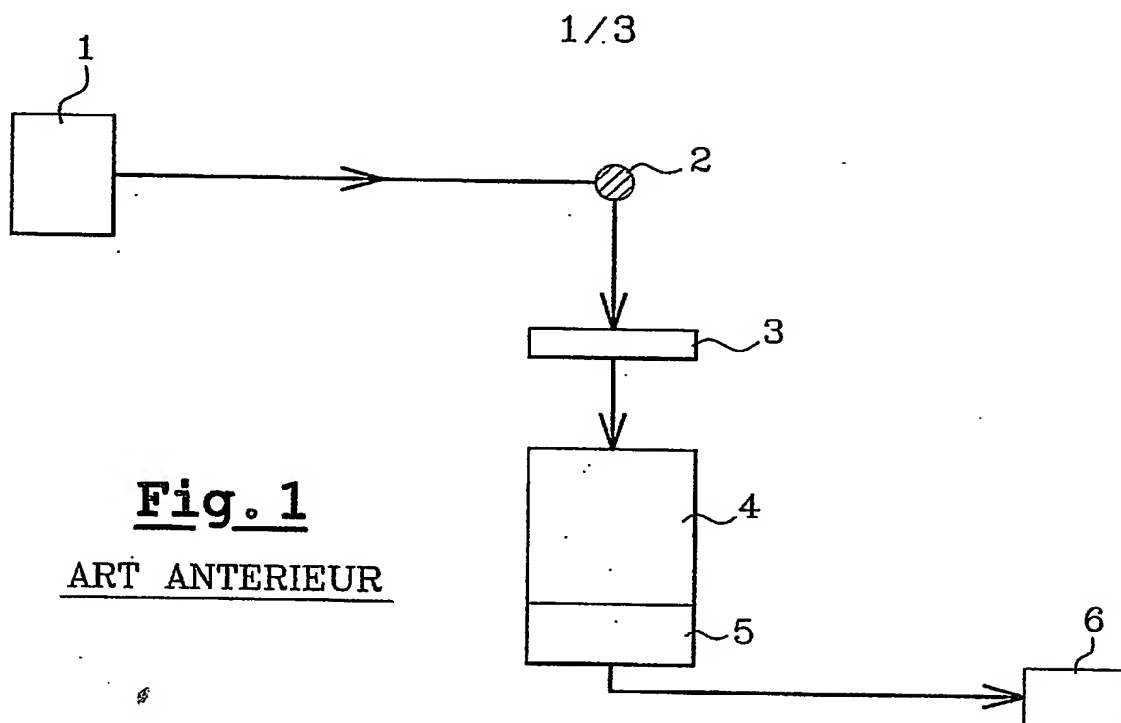


Fig. 1
ART ANTERIEUR

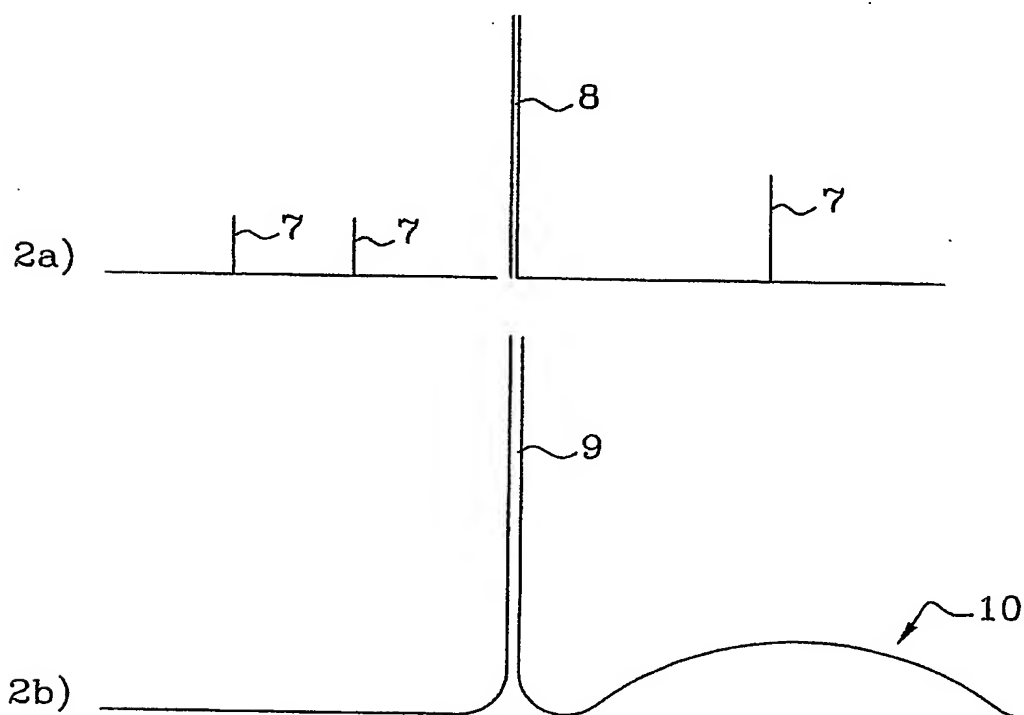


Fig. 2

BEST AVAILABLE COPY

Name:

Page:

Date:

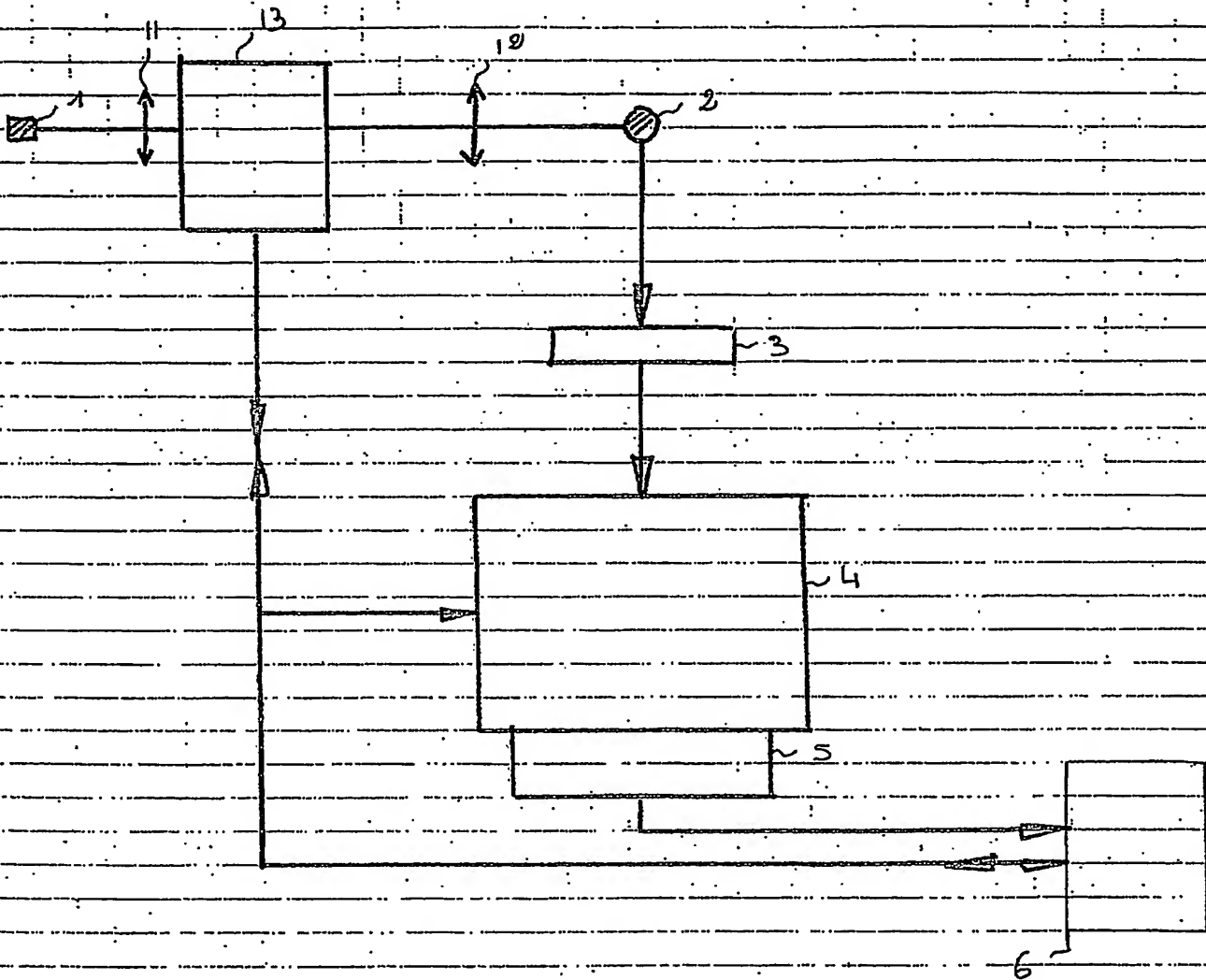


FIGURE 3

ART ANTERIEUR

BEST AVAILABLE COPY

2/3

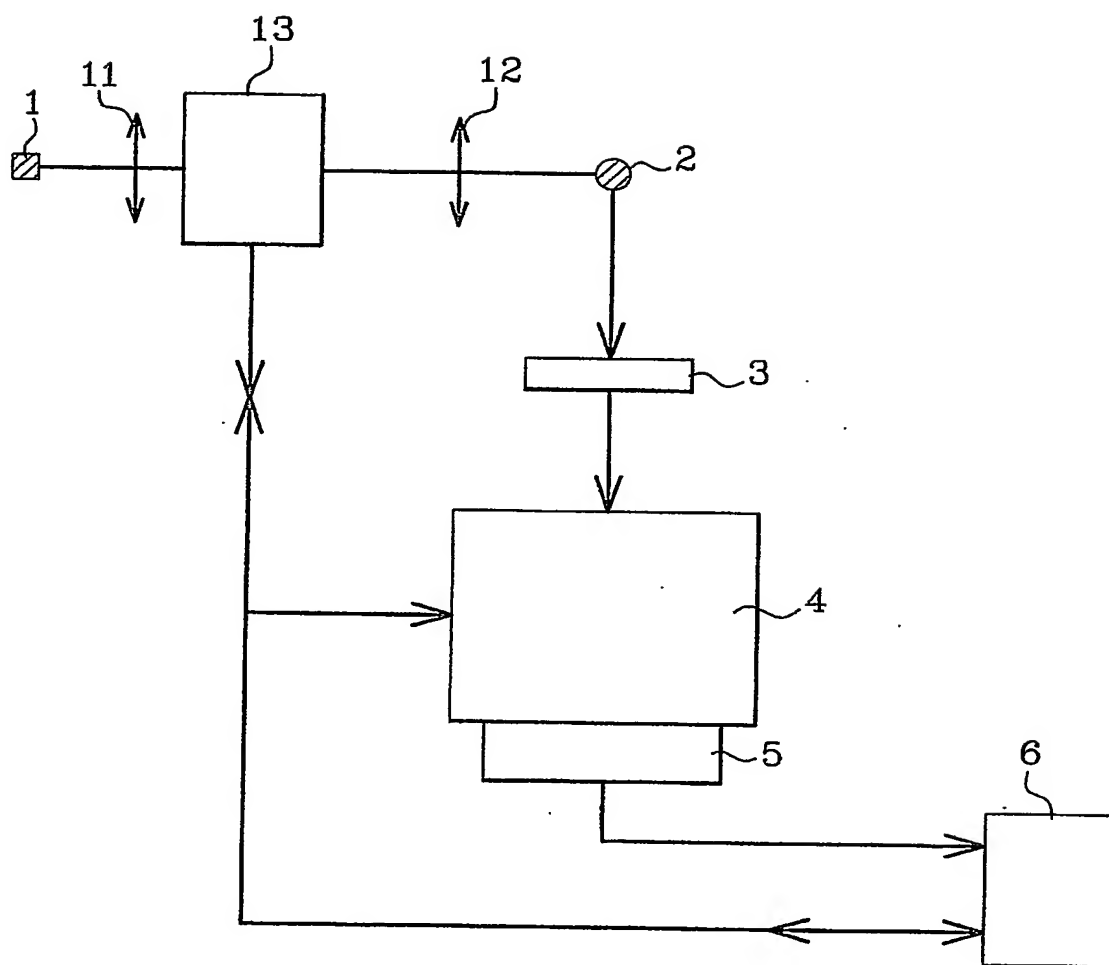
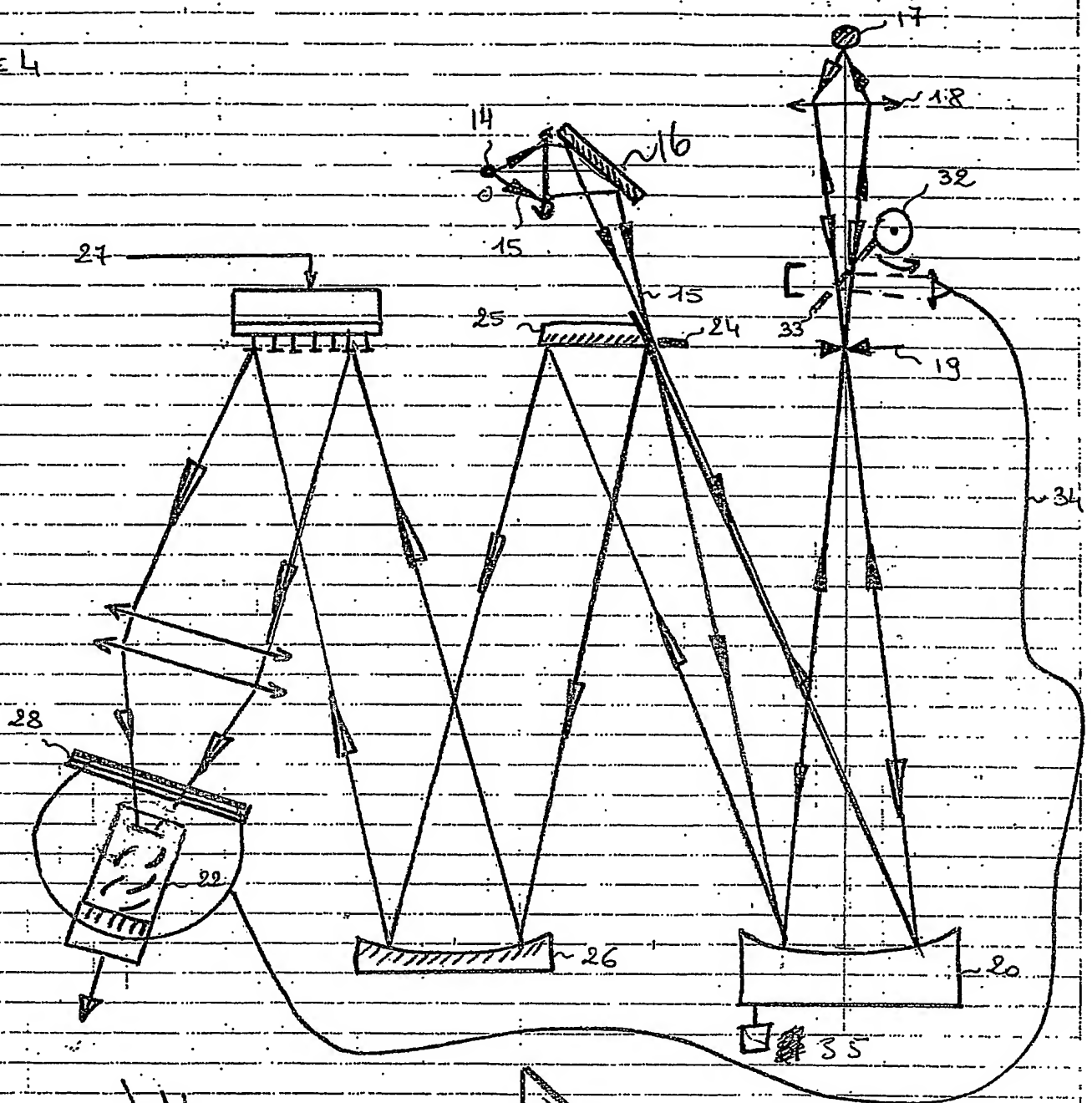


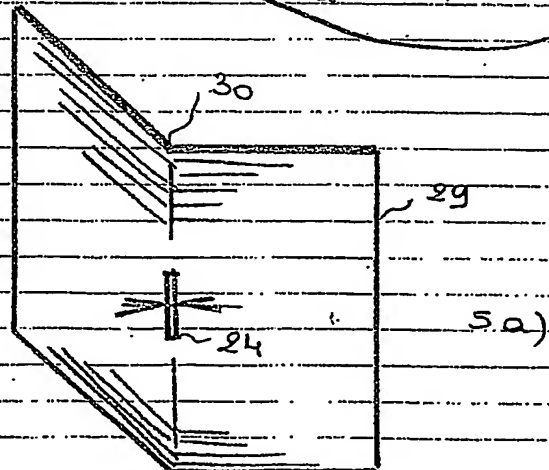
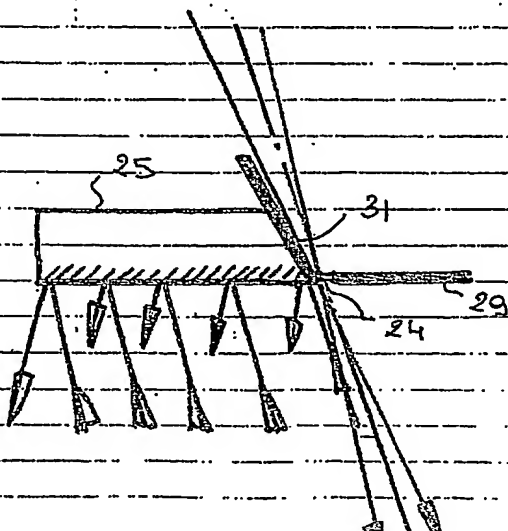
Fig. 3

ART ANTERIEUR

FIGURE 4



5b)



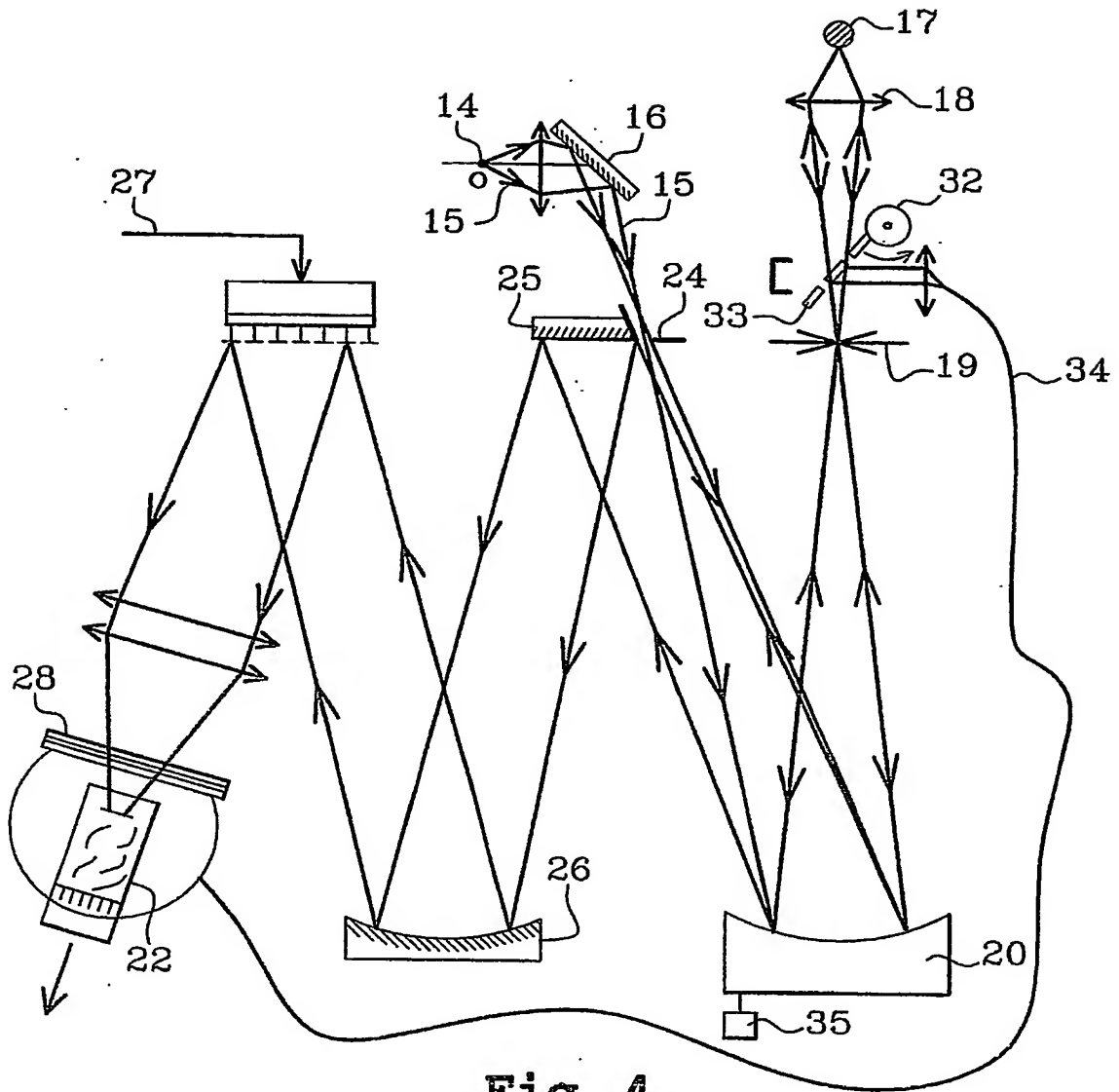


Fig. 4

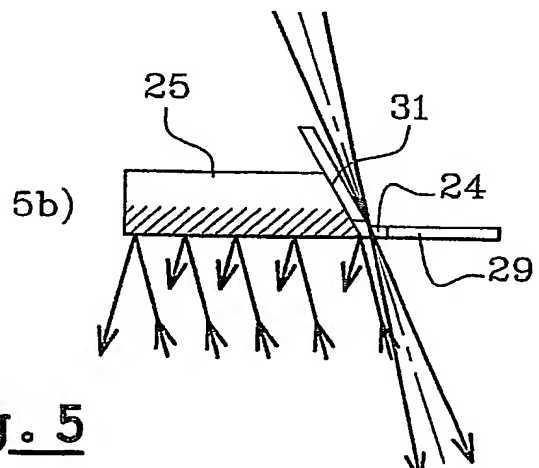
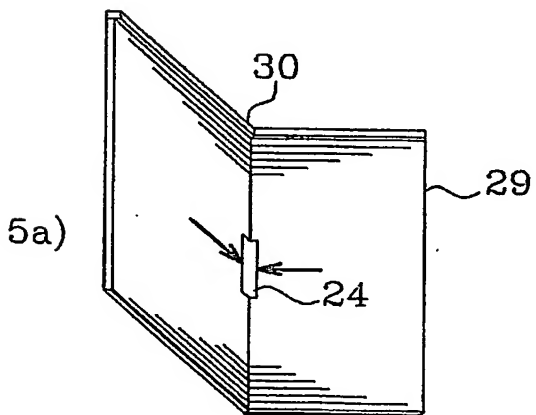


Fig. 5




BREVET D'INVENTION

Désignation de l'inventeur

Vos références pour ce dossier	N997 FR
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	0208456
TITRE DE L'INVENTION	
	APPAREIL DE SPECTROMETRIE RAMAN
LE(S) DEMANDEUR(S) OU LE(S) MANDATAIRE(S):	ALAIN MICHELET

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S):	
Inventeur 1	
Nom	NGUYEN
Prénoms	Quy Dao
Rue	1, Allée de la Saçletterie
Code postal et ville	91190 GIF SUR YVETTE
Société d'appartenance	
Inventeur 2	
Nom	DA SILVA
Prénoms	Edouard
Rue	125, rue Royale
Code postal et ville	59800 LILLE
Société d'appartenance	

DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE	
Signé par:	ALAIN MICHELET 
Date	28 juin 2002

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.